マイクロエレクトロニクスにおけるフォトリソグラフィ

浅海 慎五

Shingo Asaumi, 東京応化工業(株)

1. はじめに

半導体工業の発展はめざましく、集積回路 (IC) の出現から四半世紀の間に LSI, 超 LSI へと集積度の向上が進み、1M ビット D-RAM の量産が開始されつつある。

集積度の向上はリソグラフィーの歴史であり、微細加工の寸法も 1~16 k LSI の 10~5 μm から 64 k ビットでは 3 μm , 256 k ビットは 2 μm , 1M ビットは 1.3~1.0 μm へと微細化して、試作段階の 4M ビットは 0.8 μm とサブミクロンに突入する。

半導体 IC 製造の初期リソグラフィーはフォトリソグラフィーだけで、IBM の超 LSI 構想の発表された 1970 年にはフォトリソグラフィーの限界は 2 μm とされ、超 LSI 開発のために紫外線より波長の短い電子線、X 線および Deep UV リソグラフィーについてレジスト材料を含めた開発が盛んに行なわれてきた。

フォトリソグラフィーはシリコンウェハなどの基板に、フォトレジストを塗布、乾燥、露光、現像の順に処理してレジストパターンを形成し、これを保護膜としてエッチングなどの加工を行なう方法であり、一度に多数の加工を行なうのに適している。

フォトレジストにはネガ型とポジ型とがあり、光によって重合または橋かけするものをネガ型、光によって分解して現像液に溶解するものをポジ型と称している。

フォトリソグラフィーに用いる光源は 350~450 nm の波長の光で、解像限界は 0.5 μm 付近である。Deep UV リソグラフィーは 200~300 nm の光源を用いており、フォトリソグラフィーの延長として一部適用されている。

電子線リソグラフィーは一括露光が難しく量産技術には適さないが、微細パターンの描画に適しており、

すでにマスク製作に実用化されている。X 線リソグラフィーは一括転写が可能であり、今後のリソグラフィーとして超々 LSI の製作に有望視されているが、いまだに露光装置とマスクに問題がある。

本稿ではフォトレジスト材料を中心に動向について述べ、さらに将来展望としてサブミクロン加工技術について紹介する。

2. フォトレジストの動向

フォトリソグラフィーが半導体製造プロセスに採用された当初においては、ネガ型フォトレジストの KPR (Kodak 社) が使用されてフォトリソグラフィーの確立がなされた。KPR は主成分をポリケイ皮酸

ビニル (1) として、感光波長 (<350 nm) が短いため、増感剤を添加して露光用光源の超高压水銀灯の波長 (350~450 nm) に合うように増感させたものである。

(1) 半導体製造プロセスに用いるフォトレジスト材料に要求される特性は、

- 1) 目的とする光源の波長に合い、感度が高いこと。
- 2) 解像度が高く、パターンに蛇行やくびれのないこと。
- 3) 基板に対する密着性がよく、耐エッチング性の優

浅海慎五 東京応化工業(株)
(253-01 神奈川県高座郡寒川町
田端 1590) SR 工場長
昭和 38 年日大理工学部工業化
学科卒。43 年東京応化工業
(株)入社、現在に至る。半導体
IC 用フォトレジスト材料の開
発に従事。
<趣味>写真、洋楽

表 1 LSI の集積度とリソグラフィーの変遷

年代	LSIの集積度	パターン寸法	露光装置	レジスト
1970	1 k ビット	10 μm	コンタクトアライナー	ゴム系フォトレジスト
1973	4 k	8 μm	コンタクトアライナー	ゴム系フォトレジスト
1976	16 k	5 μm	コンタクトアライナー	ゴム系フォトレジスト
1979	64 k	3 μm	コンタクトアライナー 1:1 ミラープロジェクション	ゴム系フォトレジスト ポジ型フォトレジスト
1982	256 k	2 μm	10:1 ステップパー (NA 0.28)	ポジ型フォトレジスト
1985	1 M	1.3 μm	5:1 ステップパー (NA 0.35)	ポジ型フォトレジスト
1988?	4 M	0.8 μm	5:1 ステップパー (NA 0.35~0.42)	ポジ型フォトレジスト
1991?	16 M	0.5 μm	5:1 ステップパー (NA 0.42~0.5) X線ステップパー ?	ポジ+CEL? X線レジスト?

れていること。

- 4) ピンホールやカケの少ないこと。
- 5) 品質的に安定で経時変化がなく、ロット間バラツキの少ないこと。
- 6) プロセス許容性の大きいこと。
- 7) デバイス特性に悪影響を及ぼす不純物を含まないこと。
- 8) 耐薬品性および耐ドライエッチング性の優れていること。
- 9) 安価で入手しやすいこと。

などがあげられるが、ポリケイ酸ビニルはフォトレジスト膜での保存の安定性が悪く、安定で安価なゴム系フォトレジストに置き換っている。

ゴム系フォトレジストは天然ゴムの主成分であるポリイソプレンを環化した環化ゴム (2) と光橋かけ剤であるビスアジド (3) をキシレンに溶解したものである。

ゴム系フォトレジストは感度が高く、密着性に優れてウェットエッチングに対する耐性がよく、ピンホール密度が小さい。品質的に安定してプロセス許容性が大きいので使いやすいが、現像液中での膨潤により解像度は $2\mu\text{m}$ しかなく、表 1 に示すように $3\mu\text{m}$ 寸法までの LSI 製造プロセス用フォトレジストの主流をなしていた。

ビスアジド類としては、2,6-ジ-(4-アジドベンジリデン) シクロヘキサノン (4) や 2,6-ジ-(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン (5) が使用

されている。

ゴム系フォトレジストの現像液中での膨潤の問題から、膨潤の少ない高解像度のアジド系ネガ型フォトレジストも開発されている。レジストとしてはポリメチルイソプロペニルケトン-ビスアジド (5)¹⁾ やポリビニルフェノール-アジド (6)²⁾、さらに長波長の光に感じるようにアジド (7)³⁾ を用いたものが報告されている。

ゴム系フォトレジストの光反応はビスアジドが紫外線によって分解してナイトレンとなり、ナイトレンが橋かけ反応を行なう。

ポジ型フォトレジストはサブミクロンの解像は可能であるが、密着露光でのレジストの欠けの発生とウェットエッチングでのサイドエッチングが大きいいため、密着露光とウェットエッチングが主流の半導体 IC 製造プロセスでは、アルミ配線など一部の工程でしか使用されていなかった。

歩留り向上のためのプロジェクション露光法の普及

写真 1 ポジ型フォトレジストの断面形状
(0.8 μm $L \times S$)

とドライエッチング法の発達によって、ポジ型フォトレジストの欠点が補われ、高解像性と耐ドライエッチング性が見直されて現在では超 LSI 製造用レジスト材料の主流となっている。縮小投影露光装置（ステッパ）の発達によってサブミクロンパターンが得られるようになっている。写真 1 にポジ型フォトレジストの断面形状を、写真 2 にウェットエッチングとドライエッチングの比較を示す。

ポジ型フォトレジストは光分解剤のナフトキノンジアドスルホン酸エステル (8) とクレゾールノボラック樹脂 (9) から構成されている。

ナフトキノンジアドスルホン酸エステルとしてはクレゾールノボラック樹脂 (10)、没食子酸アルキル (11)、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン (12) などのエステルが使用されている。

ポジ型フォトレジストに紫外線を照射すると、ナフトキノンジアド基が分解して分子内転位を起こして、アルカリ現像液に可溶なインデンカルボン酸に変わり、露光部のみが溶解する。

(a) ウェットエッチング

(b) ドライエッチング

写真 2 ウェットエッチングとドライエッチングの比較 (基板: Al)

3. サブミクロン加工技術および将来展望

縮小投影露光におけるポジ型フォトレジストの解像度 L は波長を λ , ステッパのレンズ開口数を NA とすると次式で表わすことができる。

$$L = k\lambda/NA$$

露光用波長は G 線 (436 nm) が使用されており、 NA は 0.35 のものが生産に使用されている。 k は 0.61 が可能であることから解像度は $0.76 \mu\text{m}$ あり、 NA が 0.42 のレンズでは $0.63 \mu\text{m}$ が解像できる。しかし NA を大きくすると解像度は向上するが、焦点深度 δ は著しく浅くなる。

$$\delta = \lambda / 2(NA)^2$$

焦点深度からは高 NA 化より波長の短波長化による解像度の向上の方が望ましく、I 線 (365 nm) を用いたりソグラフィも検討されている⁴⁾。

サブミクロン領域では光の波長に近づくため、光の回折現象によるコントラストの低下と、基板表面からの反射による定在波の影響がある。レジストのコントラストを向上させる方法として、フォトレジストの表面に CEL (Contrast Enhancement Layer)⁵⁾ と称する層をつくり、この層の消色効果によってコントラストを向上させて高解像度を得た例が報告されている⁵⁾。また基板からの反射に対しては、フォトレジスト層の

下に反射防止層を形成する ARC (Anti Reflective Coating) が報告されている⁸⁾。

半導体デバイスの表面は平坦ではなく、特にアルミ配線などの最終工程では段差の高低が $1\mu\text{m}$ 近くまで達している。このような基板ではフォトレジストを均一な厚さに塗布することは難しく、段差と直角に交差するパターンではエッジの部分でくびれを生じて、均一な寸法を得ることは難しい。この解決方法として2層および3層の多層レジスト法が報告されている⁷⁾。

2層レジスト法は、基板に Deep UV レジストのポリメチルメタクリレート (PMMA) を塗布して表面の凹凸を埋めた後、ポジ型フォトレジストを塗布する PCM 法がある。PCM 法は紫外線露光、現像によって、上層のポジ型フォトレジストパターンを形成し、これをマスクとして下層の PMMA 層を Deep UV 露光、現像する方法である。3層法は段差をポジ型フォトレジストで埋めて平坦化した後、耐酸素プラズマ性のよいシリコン酸化膜を形成し、その上にポジ型フォトレジストを塗布する方法で、まず上層のポジ型フォトレジストを露光、現像した後、得られたパターンを保護膜としてフッ素系の RIE (リアクティブイオンエッチング) でエッチングして、さらに下層のポジ型フォトレジスト層を酸素 RIE でエッチングする方法である。PCM 法は耐ドライエッチング性に、3層法は工程が面倒という欠点がある。

これらの欠点を改良するため、上層に耐ドライエッチング性のよい無機系レジストを用いた2層レジスト法が報告されている。レジスト材料としては含シリコンのものが多く⁸⁾、感放射線反応基として Si-Si 結合を有するレジストの報告もあるが、そのほとんどは従来の電子線や紫外線反応基を利用したものである。

フォトリソグラフィの解像限界は $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ であるが、最近 $NA\ 0.6$ のレンズを用いて $0.4\mu\text{m}$ 以下の解像度を得た例が報告されている⁹⁾。光源についてはエキシマレーザーを用いた Deep UV 光 ($222\sim 308\mu\text{m}$) による露光も検討されている¹⁰⁾。さらに $0.5\mu\text{m}$ 以下の領域では電子線や X 線があるが、電子線は一括照射ができないので量産技術には不向きである。したがって次期リソグラフィとしては X 線リソグラフィが有力である。X 線リソグラフィは高コントラストの微細加工が可能、一括転写により高スループットが可能、透過性がよいのでマスク上のゴミなどの欠陥が転写されにくい、ウェハ表面の凹凸に左右されずに微細パターンの形成が可能などの長所¹¹⁾を有しており、実用化への検討が進められている。

X 線レジストとしては、ハロゲン元素が X 線の吸

収がよいので含ハロゲンレジストが数多く報告されている。耐ドライエッチング性のよいレジストとしてはネガ型の CMS¹²⁾ や CPMS¹¹⁾ などがある。

露光装置では X 線源として従来の衝撃型のものは強度が弱く高感度レジストを必要とするため、より強度の強いプラズマ方式やシンクロトン方式 (SOR) の検討が進められている。またマスク材料も透過性や強度など解決しなければならない問題をかかえている。

次世代の超々 LSI の加工は光では不可能である。X 線リソグラフィはいまだ開発途上であるが、X 線を用いたデバイスの報告は増えており、数年後の超々 LSI の製造段階では X 線リソグラフィが威力を発揮するものと期待する。

文 献

- 1) H. Nakane, et al.: *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 1050 (1983)
- 2) T. Iwayanagi, et al.: *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 935 (1983)
- 3) M. Hashimoto, et al.: Preprints of 1st SPSJ International Polymer Conference (Soc. Polymer Sci., Japan), 111 (1984)
- 4) H.L. Stover, et al.: *Proc. SPIE*, **470**, 22 (1984)
- 5) B.F. Griffing, et al.: Technical Papers-Regional Technical Conference "Photopolymers Principles-Processes and Materials", 185 (1982)
- 6) R.D. Coyne, et al.: *Solid State Technology*, 日本語版, No. 5, 73, No. 6, 91 (1984)
- 7) E. Reichmanis, et al.: *Solid State Technology*, 日本語版, No. 10, 52 (1985)
- 8) Y. Ohnishi, et al.: *Proc. SPIE*, **539**, 62 (1985)
- 9) ニコンセミナー (1985)
- 10) 中瀬 真, 他: 電子材料, No. 6, 47 (1985)
- 11) 加藤忠雄, 他: *Semiconductor World*, No. 5, 112 (1985)
- 12) 今村三郎, 他: 半導体・集積回路技術第 15 回シンポジウム講演論文集, 24 (1978)